

DERWENT-ACC-NO: 1984-215821

DERWENT-WEEK: 198435

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Colour-changeable ink compsn. - contg. e.g.  
phenolphthalein and buffer

PATENT-ASSIGNEE: KAWASHIMA S[KAWAI]

PRIORITY-DATA: 1982JP-0230972 (December 29, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 59124966 A</u>	July 19, 1984	N/A
006 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 59124966A	N/A	1982JP-0230972
December 29, 1982		

INT-CL (IPC): C09D011/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59124966A

BASIC-ABSTRACT:

Ink compsn. contains a colour reagent (e.g. pH indicator such as naphthyl-red; phenolphthalein; colour-changeable dye such as laccaic acid, flavones) or a mixt. of such colour reagent and a colouring assistant (e.g. pH regulator, chemical substance contg. an element, such as ion, which may colour after reacted with a colour changeable dye, vaporising liq. such as ammonia).

USE/ADVANTAGE - Colour-change including the steps of colourless painting, colour-appearance, colour-change and colour-disappearance in any optional order, is possible.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—124966

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号  
6770—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ インクセット

⑮ 特 願 昭57—230972  
⑯ 出 願 昭57(1982)12月29日

⑰ 発 明 者 川嶋清治  
吹田市江坂町5丁目5番7号  
⑱ 出 願 人 川嶋清治  
吹田市江坂町5丁目5番7号

明 細 書

1. 発明の名称

インクセット

2. 特許請求の範囲

(1) 呈色剤又は呈色剤の作用により呈色を生ずる呈色剤及び呈色助剤の一方あるいは双方を包含し混和させることにより、発色、変色を生じ、一部に気体を含むことのできるインクセット

(2) 呈色剤はpH指示薬又は変色性色素である特許請求の範囲第1項記載のインクセット

(3) 呈色助剤はpH調整剤又はイオン等呈色剤と、作用し呈色を生ぜしめる要素を含む化学物質である特許請求範囲第1項記載のインクセット

3. 発明の詳細な説明

本発明は呈色助剤又は呈色剤の作用により呈色を生ずる呈色剤及び呈色助剤の一方あるいは双方を包含し、混和させることにより発色、消色、変色を生ずるインクセットに関する

従来、印刷、印鑑類、筆記用具等に用いられるインクは顔料により予め色が定められており、色

そのものが変化することがないため興趣に欠ける。カラー印刷を例にとると、色彩を如何に原版に忠実に再現するか、微妙な中間色を如何に表わすかということだけに重点が置かれ、特に印刷後の退色、変色防止に多大の工夫と努力が払われてきているが、印刷したものを如何に変色させるかという点から見た成果はきわめて乏しい。ごく希に変色させたり、消色させたり、太陽光により発色させたりする等のものがあるが、ごく不完全なものにすぎない。特に筆記具として実用に耐え、又、印刷、スタンプにも巾広く使用し得るインクで変色し得るものは皆無である。本発明は色の変化を追求し、無色→発色、変色、消色の変化が行ない得て、更にそれらの変化に追隨して、絵や模様の形が変化し得るというきわめて多種の変化を持ち更に幼児が楽しめる簡易な色彩セットから、利用者が種々工夫して手作りの筆記及び印刷セット、スタンプセット等市広い範囲に応用することのできる興趣あるインクである。

本発明のインクは複数種からなり、各々が呈色

剤又は呈色助剤の一方又は双方を包含する。呈色剤又は呈色助剤も1種類のみでなく複数種を1つのインクに含むことができる。本発明に用いられる呈色剤は、pH指示薬又は変色性色素である。pH指示薬はpH領域の変化に応じて発色、変色消色しうるものであり、第1表に代表的なものの変色pH領域ならびに酸性色及び塩基性を示す。なお、第1表に示すpH指示薬のうち、変色pH領域が中性付近(約pH7)のものを使用することが後述の変色助剤の使用との関連で特に好ましく、また色彩変化の鮮明なものが好ましい。また前記変色性色素とは例えば第2表に示す天然色素であって、pH変化によって変色するものの他、第3表にその呈色反応を示すフラボノイド系色素のようにpH変化に加えて酸化還元反応、塩化第2鉄による変色、メトロチシル基の有無によって変色するもの。更にはアントシアニンとベタシアニン色素、カスチノイド系色素、クロロフィル系色素、キノロン系色素のようにpH変化に加えて特定の試薬、酸化還元、金属イオンの有無など、各

色素に応じて特定の変色処理を行なうことによって変色しうる種々の色素を含む。

次に本発明で用いられる呈色助剤は、前記呈色剤がpH指示薬の場合はpHを調整しうる酸性、アルカリ性もしくは中性の化合物又はその溶液である。例えば酸性化合物として塩酸、硫酸等の強酸、酢酸、炭酸、シュウ酸等の無機弱酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸、硫酸アンモニウム、硫酸銅、塩化アンモニウム等の強酸と弱酸基の塩等であり、水溶液で1~7の範囲のpHを示すものである。アルカリ性化合物は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強塩基あるいは炭酸ナトリウム炭酸カリウム等の塩等で水溶液で7~14の範囲のpHを示す水又はアルコール溶液等である。なお、呈色助剤にはpH調整しうるものであれば特に制限はないが、安全上中性に近いものが好ましく、更に前記pH調整をする化合物に他の成分が混在したもの、例えば天然果汁、調味料も採用できる。又、呈色剤が変色性色素の場合、該色素と反応しうる酸性、アルカリ性もしくはこれらの塩

あるいは水又はアルコール等の有機溶剤である。又、呈色剤がフラボノイド系色素の場合は前記以外にマグネシウム塩酸系の環元剤、塩化第2鉄、銅、錫等の金属イオンが使用できる。呈色性色素の場合、その種類に応じて種々の彩色変化が可能となる。

次に上記呈色剤又は呈色助剤を混和する溶剤としては、上記、水アルコールの他にエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、エーテル類、炭化水素、エステル類、窒素化合物、硫黄化合物その他の有機溶剤、無機溶剤があり、水性インク、油性インクのいずれとしても調整することができる。また上記溶剤の他、退色防止、粘度調整等の目的で好ましくは無色のパラフィン、プラスチック粉、ゴム類、穀物粉、金属粉、無機鉱物粉、紙及び繊維粉等を添加することもできる。

本発明の利用法には大別して2通りある。1つは最初に呈色剤を含むインクをベースに図や文字を描く方法である。このとき、場合によってはイ

第1表

基塩基性色	変色pH領域 (pH)	酸性色	物質名
黄	3.7~5.0	赤	1 ナフトレッド
紫	3.7~5.2	黄	2 アリザリンスルホン酸ナトリウム
黄	4.1~5.6	淡赤	3 イソピクタミン酸
黄	4.0~5.8	無	4 γ-ジニトロフェノール
黄	5.6~7.6	無	5 p-ニトロフェノール
赤	5.8~7.8	無	6 ビナクロム
青	6.0~7.6	黄	7 プロチモールブルー
青	5.0~8.0	赤	8 アゾルミン(リトマス)
黄	6.8~8.4	無	9 m-ニトロフェノール
青	6.6~8.6	無	10 キノリンブルー(シアニン)
青緑	7.3~8.7	淡赤	11 α-ナフトールフタレイン
青	7.5~9.1	無	12 エチルビス(2,4-ジニトロフェノール)酢酸
青	8.0~9.6	黄	13 p-キシレノールブルー
紫赤	8.0~9.8	無	14 フェノールフタレイン

第 2 表

物質名	変色 PH 領域										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ラッカイン酸			橙～橙赤色		赤橙～赤紫色			赤紫色			
シコニン				赤色		赤紫色	紫	青紫色	青色		
ベリー類色素			赤色		赤紫			暗藍色			
ハイビスカス色素			鮮紅色		橙色			青紫色			
ブドウ果皮色素			紫赤		赤紫			暗藍色			
ブドウ果汁色素			紫赤		赤紫			暗藍色			
コーン色素			赤色		赤紫			暗藍色			
ラック色素					赤橙色		黄	赤紫色			
ビートレッド色素			赤黄色								

第 3 表

フラボノイド色素の種類	呈色 反応			
	苛性ソーダ溶液	濃硫酸	塩酸 マグネシウム	ナトリウム アマルガム酸
カルルココン類	橙色から赤色	橙色、赤色ないし 赤紫色	なし	非常にうすい 黄色
ジヒドロカルコン類	無色から淡黄色	無色から淡黄色	なし	なし
オーロン類	赤色から紫色	赤色から赤紫色	なし	わずかに黄色
フラバノン類	室温で黄色から橙色、加熱により深赤色から紫色	橙色から深紅色	赤色、赤紫色、紫色および青色	赤色
フラボン類	黄色	深黄色から橙色を呈し、しばしば特異的な蛍光を発する	黄色から赤色	赤色
フラボノール類	黄色から橙色（空気酸化で褐色に変る）	深黄色から橙色を呈し、時には蛍光を示すものがある	赤色から赤紫色	黄色から淡赤色
フラバノノール類	ごくうすい黄色から褐色に変る	赤味がかった黄色	赤色から赤紫色	褐色がかった黄色
ロイコアントシアニン類	黄色	深紅色	塩酸でピンク、マグネシウムの添加で深色化	うすいピンク
アントシアニンとアントシアニン類	青色から紫色	黄味の強い橙色	赤色から次第にうすれて淡桃色	黄味がかった橙色
カテキン類	黄色から赤色さらに褐色になる	赤色	なし	なし
イソフラボン類	黄色	黄色	黄色	淡橙色または桃色
イソフラバノン類	黄色	黄色	なし	赤色

ンクに呈色助剤も含ませてよいものとする。次に呈色助剤を含むインクをこの上に塗布あるいは印刷することにより、最初の図や文字が無色→有色あるいは有色→変色、消色などの変化を行なう。次に第2の呈色助剤を含むインクを塗布あるいは印刷することにより、更に変化する。この変化は最初の状態に戻ってもよいし、別の色に変化してもよい。また、最初の呈色助剤を含むインクとしてアンモニアなどの気化性の液体を用いた場合には、第2の呈色助剤を含むインクを作用させることなく、一定の時間経過後、以前の状態に戻る。したがって、例えば無色の図や文字を見たい時だけ発色させて見ることもできる。又、インクの代りに呈色助剤となる気体を使うこともできる。もう一つの方法は呈色助剤を含むインクにて塗布あるいは図や文字を描く方法である。この場合、次に呈色剤を含むインクで図や文字を描くあるいは塗布することにより、発色、消色、変色の変化を得る。

以上のような構成をもつ本発明を利用すれば、

例えば予め複数の各々呈色条件の異なる呈色剤を含む複数種のインクにより、別々の版で絵を印刷しておき、この絵に各呈色剤の変化を生ぜしめる呈色助剤を含む複数種のインクを所定の順に塗布することにより、絵の色を変え、形も変わっていくというきわめて変化に富んだセットを作ることできる。また利用者が種々の呈色剤を含むインクを用い、自分の手描きの絵を前記のように変化させることもできる。このようなインクを通信に用いる場合、文字あるいは絵の一部を無色のまゝにしておき、通信の対象者が呈色剤又は呈色助剤を含むインク、あるいは気体を用いて作用させることにより隠された絵や文字が現れるという秘密性に富んだ通信を行なうこともできる。また、文書の一部あるいは全体の秘密性保管にも応用できるという実用性も合わせ持つ。

本発明によるインクは印刷、筆記具、スタンプ台、スプレー等の用具で紙面、繊維、プラスチック、金属板等に描写できるため、本インクを利用した白板セット、暗記セット、印刷セット、筆記

具セット、造形物彩色セット、スタンプセット等実に多岐にわたる応用をすることができる。又、従来の単純な色変化だけの遊びを複雑でしかも鮮明な興味深い色の変化を作り上げ、更に十分実用に耐え得るという付加価値のあるインク及び応用セットである。

#### 実施例1

下記成分を持つインクを調整した。

##### A液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
フェノールフタレイン	0.5部

##### B液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
チモールフタレイン	0.5部

##### C液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
P-ニトロフェノール	0.2部

##### D液

水	100部
エチレングリコール	10部
メタノール	10部
かん水	15部
界面活性剤	3部

##### E液

水	100部
エチレングリコール	20部
クエン酸	15部
メタノール	10部
界面活性剤	3部

上記A液をペンに含ませ、バラの花を描くと、当初無色であった。乾燥後、この上にD液を筆で塗布すると、赤いバラの花が現れた。乾燥後E液を筆で塗布すると、バラの花が消えた。次にB液をペンに含ませバラの花を描くと、当初無色であり、次にD液塗布により青いバラの花が現れた。乾燥後E液塗布によりバラの花が消えた。次にB液とC液を等量混合したインクを

ペンに含ませ薬を描いた。これも当初無色であったがD液塗布により緑色の薬が現れた。次にE液を水にて2倍に薄めたものを塗布すると黄色に変わった。次にE液塗布により消えた。以上の3つの例のいずれも乾燥後D液を塗布すると再び絵が現れた。第1図はスタンプセットの例である。1.2.3はスタンプ台でそれぞれA、B、C液を含む。4.5は先端にスポンジの塗布用具をつけた容器でD液、E液を含む。6.7.8はスタンプである。

## 実施例2

下記の組成を持つインクを調整した。

## F液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
ヘキサメトキシレッド	0.3部
アージニトロフェノール	0.3部
キノリンブルー	0.8部

## G液

水	100部
---	------

いた。G、H、I、J液を順に前の液が乾燥後塗布すると、カメレオンが、緑、黄、金赤、赤紫色へと変色した。

## 実施例3

下記組成をもつインクを調整した。

## K液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
キシレン	10部
アージニトロフェノール	0.5部

## L液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
キシレン	10部
エチルピス酢酸	0.5部

## M液

エタノール	100部
ポリエチレングリコール	10部
キシレン	10部
フェノールフタレイン	0.5部

エチレングリコール	10部
メタノール	10部
クエン酸	3部

## H液

水	100部
メタノール	10部
エチレングリコール	10部
クエン酸	7部

## I液

水	100部
メタノール	10部
エチレングリコール	10部
クエン酸	10部

## J液

水	100部
メタノール	10部
エチレングリコール	10部
クエン酸	15部

上記F液はやゝ緑がかった青色をしており、F液をペンに含ませ、紙面にカメレオンの絵を描

## N液

水	100部
エチレングリコール	10部
メタノール	10部
クエン酸	8部

## O液

水	100部
エチレングリコール	10部
メタノール	10部
かん水	4部

## P液

水	100部
エチレングリコール	10部
メタノール	10部
かん水	10部

## Q液

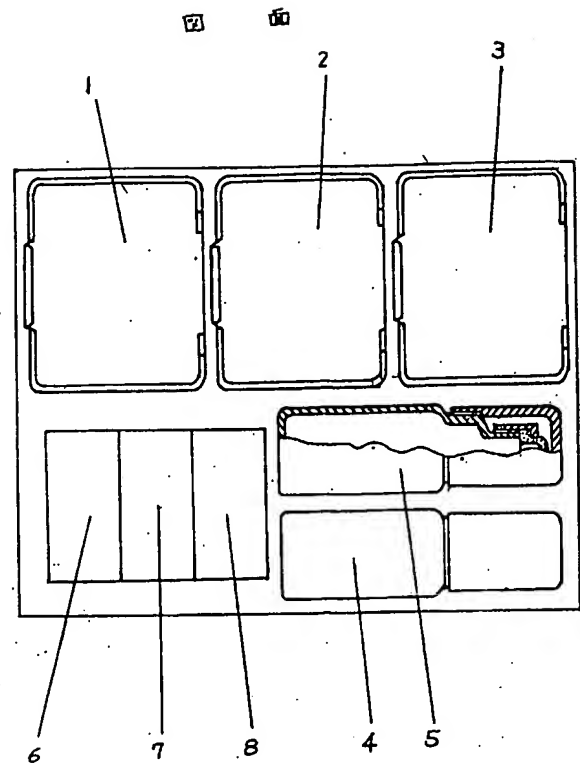
水	100部
エチレングリコール	10部
メタノール	10部
かん水	15部

上記K液にて子供の絵を描き、M液にて帽子、靴、衣服を描いた後、L液にて背景の空を塗った。乾燥時点でこの絵は黄色の部分のみ現れていたが、N液塗布により全面無色となった。

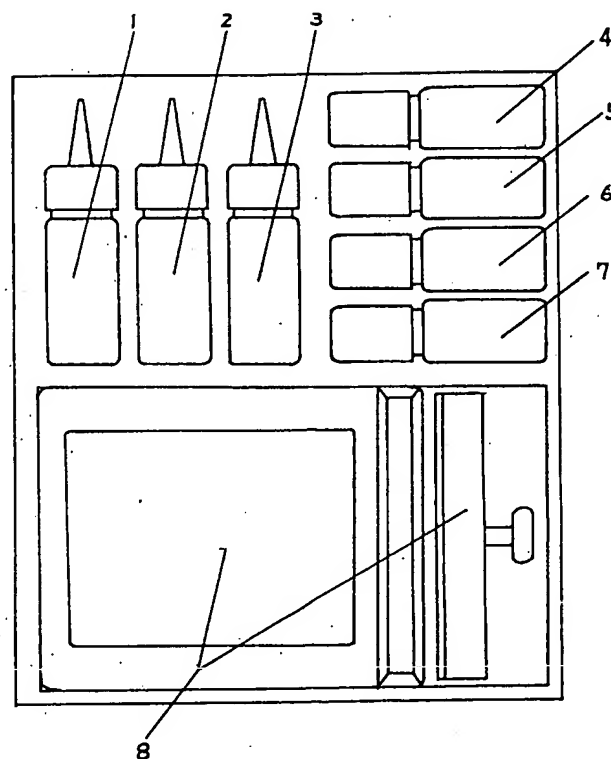
次に乾燥後、この絵を子供に渡し、O液、P液、Q液を順に塗布させると、黄色の子供の絵、背景の青空、子供の衣服が順にあらわれ、子供は非常な興味を示し、自分で種々のかくし絵を作って楽しむことができた。このインクによって市販の簡易印刷用具を使っても同様の効果を得た。第2図は本発明を応用した印刷セットの例である。1: 2, 3はK、L、M液の容器、4, 5, 6, 7はN、O、P、Q液を含み、先端にスポンジの塗布用具をつけた塗布用具を備えている。8は簡易印刷器である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、スタンプセットの概観図、第2図は印刷器セットの概観図である。



第1図



第2図